

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

t s1/9/1

1/9/1

DIALOG(R) File 310:CA SEARCH(R) Chemical Abstracts(R)
(c) 1997 Amer Chem Soc. All rts. reserv.

89158777 CA: 89(19)158777f PATENT

Agrochemical compositions

LOCATION: Japan

ASSIGNEE: Sanyo Chemical Industries, Ltd.

PATENT: France Demande FR 2358831 DATE: 780217

APPLICATION: France FR 7622477 DATE: 760723

PAGES: 27 pp. CODEN: FRXXBL CLASS: A01N-005/00;

SECTION:

CA005003 Agrochemicals

IDENTIFIERS: herbicide formulation polyurethane polyester, slow release herbicide

DESCRIPTORS:

Polyesters, biological studies... Urethane polymers, biological studies...
herbicide formulation of, slow-release

Herbicides...

slow-release formulations of, polyurethane- and polyester contg.

CAS REGISTRY NUMBERS:

24959-67-9 biological studies, formulations of, in polyesters and
polyurethanes, slow-release

101-21-3 709-98-8 759-94-4 957-51-7 1582-09-8 1912-24-9 1918-02-1
formulations of, in polyesters and polyurethanes, slow-release

9052-50-0 26062-01-1 58782-15-3 66539-71-7 herbicidal formulations
contg., slow-release

?

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 22477**2 358 831**(11) N° d publication :
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

(54) Nouvelles compositions agrochimiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.): A 01 N 5/00, 9/00..

(22) Date de dépôt 23 juillet 1976, à 13 h 45 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 17-2-1978.

(71) Déposant : Société dite : SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD., résidant au Japon.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bossard.

1

23588311

La présente invention est relative à des compositions chimiques pour l'agriculture (produits agrochimiques) contenant des résines filmogènes spécifiques. Elle vise plus particulièrement des compositions agrochimiques présentant une efficacité améliorée, un domaine d'utilisation plus large et une phytotoxicité diminuée vis-à-vis des plantes utiles ainsi que des procédés pour conférer ces propriétés aux produits agrochimiques.

Divers produits agrochimiques ont récemment pris une grande importance dans la rationalisation des exploitations agricoles, en particulier pour l'économie de la main d'oeuvre et l'emploi de ces produits chimiques a contribué dans une large mesure à augmenter les rendements des récoltes. Les procédés classiques pour leur emploi présentent cependant l'inconvénient que ces produits agrochimiques doivent être appliqués aux plantes et aux sols en grande quantité et très fréquemment pour obtenir de bons résultats car dans une période de temps relativement courte, ils sont délavés par la pluie et entraînés dans le sous-sol, dégradés par les bactéries du sol ou encore évaporés ce qui entraîne leur perte d'efficacité. Au surplus certains herbicides tentent à être si facilement entraînés par l'eau dans le sous-sol qu'ils sont rapidement rendus inefficaces et parfois affectent la germination ou la croissance des plantes utiles dont les racines sont habituellement dans le sous-sol.

Par ailleurs, les dangers résultant de l'emploi excessif de produits agrochimique constituent un des problèmes majeurs de notre Société, généralement décrits par les problèmes de pollution de l'environnement. C'est pourquoi les perfectionnements recherchés sont des solutions à ces inconvénients.

Pour améliorer ces produits en éliminant les inconvénients, on a donc incorporé dans les compositions agrochimiques des agents d'étalement (par exemple des surfactifs anioniques et non ioniques) mais ces agents se sont révélés inefficaces pour empêcher les produits agrochimiques d'être délavés par l'eau et de s'échapper par évaporation.

On a également proposé d'autres méthodes pour surmonter ces inconvénients, méthodes selon lesquelles les produits sont enduits d'une résine ou mis sous forme d'une composition avec une résine. Comme exemple de résine, on peut citer le chlorure

de polyvinyle, le polyéthylène, le polystyrène, les polyacrylates, l'acétate de polyvinyle et les résines époxy. Ces procédés sont cependant insuffisants pour surmonter les inconvénients précités et au surplus certains ne sont efficaces que pour des produits très limités tandis que d'autres sont difficiles à appliquer; par exemple, ils ont une viscosité trop élevée ou un temps de manipulation trop court pour être appliqués par un pulvérisateur classique.

L'invention a, en conséquence, pour objet une composition agrochimique ayant une efficacité améliorée, une efficacité continue et une phytotoxicité diminuée vis à vis des plantes utiles.

Un autre but de l'invention est une composition chimique contenant un polymère filmogène spécifique ayant pour propriétés (1) d'empêcher l'agrochimique d'être délavé par l'eau jusque dans le sous-sol et de s'échapper en vapeur et (2) de contrôler l'élation modérée de l'agrochimique.

Un autre objet de l'invention est un procédé pour conférer les propriétés précitées à un agrochimique.

Ces objets de l'invention ainsi que d'autres, comme il apparaîtra plus clairement de la description ci-après peuvent être atteints grâce à une composition contenant au moins un agrochimique et un polymère filmogène ayant une fixité vis-à-vis du sol d'au moins 40% et une perméabilité à la vapeur d'eau de 25 400-1500 g/ m²/24 h.

Le dessin annexé servira à illustrer l'invention et représente une courbe montrant la relation entre le poids à sec des herbes en fonction de la perméabilité à la vapeur d'eau.

Selon l'invention, la fixité vis-à-vis du sol d'une résine peut être déterminée par la méthode suivante :

On fait passer 20 ml d'une solution ou suspension aqueuse à 1% en poids d'une résine à travers une colonne de verre de 15 cm de long et de 2cm de diamètre remplie de 15g de sable fin (taille des particules : 100-300 mailles, teneur en humidité 6% en poids). La solution filtrée (obtenue au bas de la colonne) est séchée et le résidu est pesé. Si le poids du résidu est d'un gramme, la fixité vis-à-vis du sol (X%) sera calculée par l'équation suivante:

$$X(\%) = 100 \times \frac{(0,2 - a)}{(0,2)}$$

Selon l'invention, la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) est déterminée par les méthodes JIS-Z-0208 (standard Industriel Japonais). Selon cette méthode, une coupelle (15 mm de profondeur, 60 mm de diamètre) contenant 10g de CaCl_2 séché (taille des particules : 8-30 mailles) est recouverte d'un film de 0,03 mm d'épaisseur d'une résine soumise à l'essai. On laisse réposer la coupelle pendant 24h dans une boîte maintenue à $40 \pm 1^\circ\text{C}$ et une humidité relative de $90 \pm 2\%$ et on la pèse. On calcule la perméabilité à la vapeur d'eau Y par l'équation suivante :

10

$$Y(\text{g}/\text{m}^2/\text{24h}) = \frac{\text{Poids de la coupelle après 24h(g)} - \text{Poids initial de la coupelle (g)}}{\text{Superficie perméable de la coupelle (\text{m}^2)}}$$

Les produits agrochimiques utilisés selon l'invention sont par exemple les herbicides, les insecticides, les fongicides, les nématocides, les rodenticides, les régulateurs de croissance pour plantes, les agents d'attraction et de répulsion. Parmi eux, 15 les agents préférés sont les herbicides, les insecticides et les fongicides et de préférence ceux qui sont facilement délavés par l'eau en étant entraînés dans le sous-sol et ou volatiles dans l'atmosphère.

Des exemples d'herbicides utilisés selon l'invention sont :

20 A. Herbicide du type Urée

- (A-1) 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée (DCMU)
- (A-2) 3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée (CMU)
- (A-3) 3-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-1,1-diméthylurée (Ténoran)
- (A-4) 3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-méthylurée (Linuron)
- 25 (A-5) 1-(2-méthylcyclohexyl)-3-phénylurée (Siduron)
- (A-6) 3-cyclooctyl-1,1-diméthyl urée (Cycluron).

B. Herbicide du type triazine

- (B-1) 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-S-triazine (Atrazine)
- (B-2) 2-chloro-4,6-bis(éthylamino)-S-triazine (Simazine)

30 (B-3) 2-méthylthio-4,6-bis(isopropylamino)-S-triazine (Prometryne)

C. Herbicide du type Uracile

- (C-1) 5-bromo-3-sec-butyl-6-méthyl uracile (Bromacil)
- (C-2) 3-cyclohexyl-5,6-triméthylène uracile (Lenacil)

D. Herbicide du type chloro-acétamide

35 (D-1) 2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(méthoxyméthyl)acétanilide (Alachlor)

- (D-2) 2-chloro-N-isopropyl acétanilide(Propachlor)
- (D-3) N,N-diéthyl-2-chloro acétamide (CDEA)
- (D-4) N,N-diallyl-2-chloroacétamide (CDAA)

E. Herbicide du type amide

- 5 (E-1) N,N-diméthyl-2,2-diphényl acétamide (Diphenamid)

F. Herbicide du type acide aliphatique

- (F-1) Acide 2,2-dichloropropionique (Sel de Sodium) (DPA)
- (F-2) Acide trichloroacétique (Sel de sodium) (TCA)
- (F-3) Acide 2,2,3,3-tétrafluoro propionique (Sel de sodium) (TFP)

10 G. Herbicide du type acide picolinique

- (G-1) Acide 4-amino-3,5,6-trichloropicolinique (Picloram)

H. Herbicide du type phenoxy

- (H-1) Acide 2,4-dichlorophénoxy acétique (2,4-D)
- (H-2) Acide 2-méthyl-4-chlorophénoxy acétique (MCP)
- (H-3) Acide 2-(2'-méthyl-4'-chlorophénoxy)propionique (MCPP)
- 15 (H-4) Acide 2-(2-méthyl-4-chlorophénoxy)-butylique (MCPB).

I. Herbicide du type carbamate

- (I-1) isopropyl-N-(3-chlorophényle)carbamate (C-IPC)
- (I-2) méthyl-N-(3,4-dichlorophényle) carbamate (SWEP)
- (I-3) 2-chloroéthyl-N-(3-chlorophényle) carbamate (BIPC).

20 J. Herbicide du type thiol-carbamate

- (J-1) S-éthyl-N,N-di-n-propyl thiolcarbamate (EPTC)
- (J-2) S-n-propyl-N,N-di-n-propyl thiolcarbamate (Vernolate)
- (J-3) S-n-propyl-N-éthyl-N-butyl-thiolcarbamate (Pebulate)

K. Herbicide du type Nitrile

- 25 (K-1) 2,6-dichlorobenzonitrile (DBN)
- (K-2) 2,6-dichlorothiobenzamide (DCBN)

L. Herbicide du type toluidine

- (L-1) α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-P-toluidine (Trifluralin)
- (L-2) N-butyl-N-éthyl- α,α -trifluoro-2,6-dinitro-P-toluidine (Benefin)
- 30 (L-3) N,N-dipropyl-2,6-dinitro-4-méthylsulfonyl aniline (Nitralin)

M. Herbicide du type phénol

(M-1) 4,6-dinitro-O-sec-butyl phénol (sel d'alcanol amine) (DNBP)

N. Autres

(N-1) 3-aminol,2,4-triazole (ATA)

(N-2) 3,(2-méthylphén oxy)-pyridazine (Credazin)

5 (N-3) Acide N-1-naphthyl phthalamique (Sel de sodium) (NPA)

Parmi les herbicides précédents, ceux que l'on préfère sont du type urée, triazine, uracil, chloracétamide et amide, si l'on considère le but recherché qui est de les empêcher d'être délavés par l'eau et ce sont ceux du type carbamate, thiocarbamate, nitrile et toluidine, si l'on considère le but recherché qui est de 10 les empêcher de s'échapper sous forme de vapeur.

La résine filmogène utilisée selon l'invention est une résine hydrophile ayant une fixité vis-à-vis du sol d'au moins 40% (et de préférence d'au moins 50%) et une perméabilité à la vapeur 15 d'eau de 400-1500 g/m²/24h (de préférence 600-1000), et les buts de l'invention ne sont pas atteints par les résines hydrophobes ou solubles dans l'eau qui ne présentent pas les valeurs précédentes. La résine hydrophobe a de si bons effets de prévention du délavage ou de la vaporisation mais est très médiocre en ce qui concerne 20 l'élution d'un agrochimique. Par ailleurs, la résine soluble dans l'eau est insuffisante dans les uns et les autres de ces effets.

La résine hydrophile filmogène utilisée selon la présente invention appartient d'une manière générale aux groupes de résines possédant un ou plusieurs groupes hydrophiles tels que les chaînes 25 poloxyéthylène, carboxyle (y compris leurs anhydrides), tels d'acide carboxylique, amide, acide sulfonique, sel d'acide sulfonique, hydroxyle, sel d'ammonium quaternaire. Des exemples de résines utilisables selon l'invention sont :

(1) les polyuréthanes que l'on obtient par réaction des polyisocyanates organiques et d'un polyol possédant une portion polyoxyéthylène (et au besoin d'autres prolongements de chaînes). Des 30 exemples de polyols sont les polyétherpolyols que l'on peut obtenir par addition d'oxyde d'éthylène éventuellement avec d'autres oxydes d'alkylène, tels quel'oxyde de propylène ou 35 l'oxyde de butylène, à un composé ayant au moins deux atomes d'hydrogène actif. Les poids moléculaires des polyols peuvent

être par exemple de 500 à 20 000;

(2) les résines de polyester que l'on obtient par condensation d'acides organiques polycarboxyliques ou de leurs esters alkyliques avec des polyols ayant 1 portion polyoxyéthylène;

5 (3) les copolymères vinyliques obtenus par réaction d'un ou plusieurs monomères non saturés solubles dans l'eau et d'autres monomères insolubles dans l'eau. Les monomères non saturés solubles dans l'eau sont par exemple les monomères non saturés contenant des groupes carboxyliques (par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique etc...), les monomères non saturés contenant un groupe sulfonique (par exemple sulfopropyle, méthacrylates etc...), les monomères non saturés contenant un groupe amide (par exemple acrylamide, N-méthylacrylamide), les monomères non saturés contenant un groupe hydroxyle (par exemple les hydroxy-éthyl(meth)acrylates etc...), et les monomères non saturés contenant des groupes sels d'ammonium quaternaires (par exemple les halogénures de N,N,N-triméthyl-N-acryloyloxyéthyl ammonium etc...). On utilise également les sels de ces monomères (sels alcalins, sels d'ammonium, sels d'amine etc...) si'ils sont capables d'en former. Les monomères non saturés insolubles dans l'eau sont par exemple les alkyl(meth)-acrylates (par exemple le méthilméthacrylate, le butylacrylate), l'acrylonitrile, le styrène, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, le butadiène, les alkènes (par exemple éthylène, propylène, butylène).

25 Parmi ces résines hydrophiles, les plus souhaitables sont les polyuréthanes et les polyesters contenant une portion polyoxyéthylène (poids moléculaire de 300-10000) comme groupe hydroxyles du fait de leur facilité à contrôler la fixité du sol et la WVP, leurs excellents effets et leur bas prix. Les plus particulièrement désirables sont les émulsions des polyuréthanes et des polyesters en raison de leur facilité à donner lieu à des compositions agrochimiques, leur facilité d'application. La préparation de ces émulsions est conduite par les méthodes classiques. Par exemple, on peut émulsifier la résine dans l'eau avec l'aide d'agents émulsifiants ou dispersants et on peut également émulsifier un prépolymère de polyuréthane (préparés par réaction d'1 mole d'un polyol et plus d'1 mole d'un polyisocyanate) dans l'eau avec l'aide d'un agent émulsifiant ou dispersant.

La méthode de préparation des compositions agrochimiques selon l'invention n'est pas particulièrement critique. Quand on utilise les résines avec un agrochimique du type pulvérisable, (par exemple poudre mouillable, émulsion et solution), par exemple 5 il est préférable d'utiliser une émulsion des résines du point de vue de la facilité d'application car on peut utiliser un pulvérisateur classique. Le moyen de mélangeage peut être sélectionné à partir des éléments suivants :

- 1°) une quantité déterminée d'un agrochimique et d'une émulsion 10 concentrée de résine sont mélangées avec l'eau de dilution ,
- 2°) une émulsion concentrée de résine est mélangée avec l'eau de dilution contenant un agrochimique et
- 3°) un agrochimique est pré-mélangé avec l'émulsion d'origine puis l'ensemble est dilué à l'eau.

15 Suivant un autre moyen de préparation des compositions agrochimiques selon l'invention, on prépare une composition du type émulsion concentrée par mélangeage d'un agrochimique avec l'émulsion de résine selon l'invention pendant ou après la préparation de l'émulsion de résine ou en émulsifiant un mélange de 20 l'agrochimique et de la résine. La composition concentrée résultante est appliquée par un moyen classique.

Les compositions du type granulaire , pellet , ou poussière selon l'invention peuvent être préparées par mélangeage de l'agrochimique et de la résine et au besoin d'un véhicule (par 25 exemple bentonite, argile, terre de diatomées, talc, alumine, sable fain et analogue. On prépare ainsi (1) par enduction ou mélangeage d'un agrochimique au moyen de l'émulsion ou de la solution en solvant organique de la résine puis mise sous forme granulaire ou pulvérulante ou (2) préparation des agrochimiques 30 contenant la résine filmogène puis découpage ou pulvérisation.

Selon la présente invention, la proportion d'agrochimique et de résine peut varier largement en fonction de l'application finale et du type d'agrochimique. D'une manière générale, on peut employer des proportions pondérales de 1 partie d'agrochimique (en ingrédient actif) pour 0,1 à 200 parties et de préférence 35 0,2 à 100 parties de résines (teneur en solide).

D'autres matériaux, tels que des surfactifs, des stabilisants d'émulsions, des pigments, des lubrifiants, des charges, des plastifiants, des antiseptiques, des stabilisateurs

à ultra-violets, des colorants ou analogues peuvent être introduits dans des compositions selon l'invention.
L'invention présente les avantages suivants :

- (1) la phytotoxicité vis-à-vis des plantes utiles est diminuée du fait de la diminution de l'entraînement de l'agrochimique par l'eau dans le sous-sol.
- (2) les agrochimiques qui n'ont été utilisés qu'en automne et en hiver en raison de leur volatilité peuvent être utilisés dans toutes les saisons du fait qu'ils ne peuvent plus s'échapper en vapeur.
- (3) la dose d'agrochimiques est diminuée en raison de l'efficacité améliorée et ils deviennent donc très économiques et conduisent à une plus faible pollution de l'environnement.
- (4) la fréquence d'application des agrochimiques peut-être diminuée du fait de l'efficacité prolongée ce qui représente une économie de main-d'œuvre.
- (5) il est possible de contrôler la période d'efficacité des agrochimiques en fonction de la WVP ou de la quantité de résine utilisée et
- (6) on peut utiliser pour les compositions selon l'invention des applicateurs ou pulvérisateurs agricoles classiques.

Les exemples suivant illustreront la nature et les avantages de l'invention, étant bien entendu que ces exemples n'ont qu'un caractère illustratif et aucune nature limitative.
Toutes les parties sont indiquées en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

On introduit 13 parties de poly(oxyéthylène-oxypropylène)-glycol d'un poids moléculaire moyen de 4000 et un rapport molaire oxyéthylène/oxypropylène de 80:20, 65 parties de propylène glycol de poids moléculaire 950 et 22 parties de di-isocyanate de tolylène dans le récipient de réaction équipé d'un agitateur, d'un barboteur d'azote et d'un thermomètre. On fait réagir le mélange à 75-85°C pendant 8 h sous atmosphère d'azote pour obtenir un pré-polymère d'uréthane contenant 4,6% de radicaux isocyanate libres. A 100 parties de ce pré-polymère, on ajoute 5 parties d'éther nonylphényle de polyoxyéthylène (émulsifiant

non ionique) et 10 parties d'éther sulfate d'alkyle (émulsifiant anionique) à 20°C et on poursuit l'émulsification dans 170 parties d'eau en agitant constamment pour obtenir une émulsion d'uréthane (A). La pellicule d'émulsion a un WVP de 807g/m²/24h
5 et une fixité au sol de 78%.

On mélange 5kg de l'émulsion (A) avec chacun des herbicides dont la nature et la quantité d'ingrédients actifs sont énumérées au tableau I ci-après, avec 300 l d'eau pour obtenir les échantillons de pulvérisation.

10 On introduit dans des pots de 1/100 m² du terreau, des radis et du blé que l'on ensemence respectivement et que l'on recouvre de 3cm de terreau mélangés avec des graines de Digitaria adscendens et d'Amaranthus retroflexus. Sur les pots résultants, on pulvérise les échantillons ci-dessus uniformément à raison de 15 300 ml/m².

Après 20 jours, on observe les effets herbicides et le degré de phytotoxicité vis-à-vis des radis et du blé.

Les résultats sont réunis au tableau I ci-après. Au surplus, on donne également les résultats obtenus quand on ne pulvérise 20 que chacun des herbicides et seulement l'échantillon de pulvérisation ne contenant pas d'herbicide, respectivement ainsi que le cas de l'absence totale de traitement, à titre de comparaison.

(VOIR PAGE SUIVANTE)

10

23588311

TABLEAU I

Herbicide	Quantité d'herbicide (kg)	Emulsion (A)	Effet herbicidique		Phytotoxicité	
			Digitaria adscendens	Amaranthus retroflexus	Blé	Radis
DCMU	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	4	4	1	2
Atrazine	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	4	4	2	3
Bromacil	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	5	5	2	5
Alachlor	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	5	5	3	0
Diphénamid	0,1	ajoutée	4,5 3	4 3	0	0
"	"	_____			2	0
DPA	0,3	ajoutée	4 2,5	0 0	0 2,5	0 0
"	"	_____				
Pichloram	0,05	ajoutée	4,5 2	5 5	0 0	0 2
"	"	_____				
DBN	0,1	ajoutée	4 1,5	5 4	0 2	0 0
"	"	_____				
CIPC	0,1	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	3	2	0	0
EPTC	0,2	ajoutée	5	5	1	0
"	"	_____	4	2,5	5	0
Trifluralin	0,05	ajoutée	5 3,5	5 4	0 2,5	0 0
"	"	_____				
Non traitement			0	0	0	0
Uréthane	émulsion(A) seulement		0	0	0	0

Nota : l'évaluation est faite de 0 à 5 , 0 représentant la même absence d'efficacité que dans l'absence de traitement et 5 désignant d'excellents résultats

11

23588311

Le tableau 1 fait apparaître que la composition selon l'invention donne d'excellents résultats aussi bien du point de vue des effets herbicides que la prévention de la phytotoxicité vis -à-vis des plantes utiles par comparaison avec les herbicides 5 du commerce seulement.

Ces résultats excellents découlent du fait que les herbicides ne sont pas délavés par l'eau et entraînés dans le sous-sol et ne s'évaporent pas, comme il est indiqué aux tableaux 2 et 3. Les résultats obtenus au tableau 2 sont obtenus par la méthode 10 suivante :

On pulvérise les échantillons ci-dessus à raison de 300 ml /m² dans les pots, préparés par empilement de 10 fragments d'anneaux (1cm de haut, 10 cm de diamètre) remplis de terreau. Au bout de 24h, on provoque une pluie artificielle de 20 mm/h pendant 1 h 15 puis on sépare le sol en dix fragments définis par les anneaux. Dans ces sols, on ensemence du radis, ou du millet et au bout de 20 jours, on observe le degré de phytotoxicité.

Les résultats obtenus au tableau 3 ont été obtenus par la méthode suivante :

On pulvérise uniformément les échantillons à raison de 300 ml/m² 20 sur les sols contenant des graines de Digitaria adscendens et d'Amaranthus retroflexus. Pendant les 4 premiers jours les sols sont maintenus en condition sèche sans eau de pulvérisation, puis ils sont arrosés tous les jours. Au bout de 20 jours, on observe les effets herbicides.

TABLEAU 2

Epaisseur du sol	Phytotoxicité vis à vis du radis		Phytotoxicité vis à vis du radis		Phytotoxicité vis à vis du millet	
	Atrazine seulement	Atrazine et (A)	Picloram seulement	Picloram et (A)	Bromacil seulement	Bromacil et (A)
0-1cm	70 (%)	100 (%)	50 (%)	100 (%)	100 (%)	100 (%)
1-2	80	100	70	100	100	100
2-3	80	40	80	50	100	60
3-4	60	0	80	0	30	0
4-5	30	0	40	0	10	0
5-6	10	0	10	0	0	0
6-7	0	0	0	0	0	0
7-8	0	0	0	0	0	0
9-10	0	0	0	0	0	0

Nota : (A) désigne l'émulsion d'uréthane

TABLEAU 3

Herbicide	quantité d'herbicide (kg)	Emulsion d'uréthane (A)	Effet herbicide	
			Digitaria adscendens	Amaranthus retroflexus
DBN	0,1	ajoutée	4,5	5
"	"	—	2	3
C-IPC	0,1	ajoutée	5	4
"	"	—	2	0
EPTC	0,2	ajoutée	4	3,5
"	"	—	0	0
Trifluralin	0,05	ajoutée	5	4,5
"	"	—	3	2
Non traitement			0	0

EXEMPLE 2

On fait réagir 28 parties de polyéthylène glycols (PM 2000), 50 parties de polyester diol (PM 1000) préparés à partir de butanediol et d'acide adipique et 22 parties de TDI comme à l'exemple 1 sauf que la température de réaction est de 80-90°C. On obtient 5 un prépolymère d'uréthane contenant 5,2% de radicaux isocyanate. A 100 parties de ce prépolymère, on ajoute 3 parties d'éther nonyl-phényle de polyoxyéthylène et 12 parties d'alkyléther sulfate à 20°C puis on émulsifie le mélange dans 170 parties d'eau avec agitation continue pour obtenir l'émulsion d'uréthane B. Le 10 film de l'émulsion B a un NWP de $1,052/m^2/24h$ et une fixité vis-à-vis du sol de 84%. En utilisant 5kg de l'émulsion d'uréthane B l'effet herbicide et le degré de phytotoxicité vis-à-vis du radis et du blé sont observés par la même méthode qu'à l'exemple 1. Les résultats sont réunis au tableau 4.

(VOIR PAGE SUIVANTE)

TABLEAU 4

Herbicide	Quantité d'herbicide (kg)	Emulsion d'uréthane (B)	Effet herbicide		Phytotoxicité	
			Digitaria adscendens	Amaran- thus retrofle- xus	Blé	Radis
Atrazine	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	—	4	4	2	3
Bromacil	0,05	ajoutée	5	5	0	1
"	"	—	5	5	2	5
Diphénamid	0,1	ajoutée	5	4	0	0
"	"	—	3	3	2	0
DPA	0,3	ajoutée	4	0	0	0
"	"	—	2,5	0	2,5	0
Piclozam	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	—	2	5	0	2
C-IPC	0,1	ajoutée	5	5	0	0
"	"	—	3	2	0	0
EPTC	0,2	ajoutée	5	5	1	0
"	"	—	4	2,5	5	0
Trifluralin	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	—	3,5	4	2,5	0
Emulsion d'uréthane (B) seulement			0	0	0	0

Les résultats du tableau 4 montrent que les excellents effets de l'exemple 1 sont également obtenus à l'exemple 2. Ces excellents résultats sont également confirmés par ceux réunis aux tableaux 5 et 6.

TABLEAU 5

Epaisseur du sol	Phytotoxicité vis à vis du radis		Phytotoxicité vis à vis du radis		Phytotoxicité vis à vis du millet	
	Atrazine seulement	et(A)	Picloram seulement	Picloram et(A)	Bromacil seulement	Bromacil et(A)
0-1 cm	70 (%)	100 (%)	50 (%)	90 (%)	100 (%)	100 (%)
1-2	80	100	70	100	100	100
2-3	80	30	80	50	100	40
3-4	60	0	80	0	30	0
4-5	30	0	40	0	10	0
5-6	10	0	10	0	0	0
6-7	0	0	0	0	0	0
7-8	0	0	0	0	0	0
8-9	0	0	0	0	0	0
9-10	0	0	0	0	0	0

Nota 1: (B) désigne l'émulsion d'uréthane (B)

Nota 2: Méthode d'essai semblable à celle du tableau 2 de l'exemple

TABLEAU 6

	Herbicide	Quantité d'herbicide (kg)	Emulsion d'uréthane (B)	Effet herbicide	
				Digitaria adscendens	Amaranthus retroflexus
5	C-IPC	0,1	ajoutée	5	4
	"	"	—	2	0
10	EPTC	0,2	ajoutée	4	3,5
	"	"	—	0	0
15	Trifluralin	0,05	ajoutée	5	5
	"	"	—	3	2

10 Nota : Méthode d'essai semblable à celle du tableau 3.

EXEMPLE 3

On mélange :

10 parties d'un mélange (1) se composant de 30 parties de méthyl-méthacrylate, 25 parties de butylacrylate, 25 parties d'hydroxyéthylméthacrylate et 20 parties d'acide acrylique, 30 parties d'un mélange (2) se composant de 3 parties d'éther nonylphényle, de polyoxyéthylène, 5 parties de laurylsulfosuccinate de sodium, 0,2 parties de bisulfite de sodium et 150 parties d'eau et enfin 4 parties d'une solution à 2,5% en poids de persulfate de potassium dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur et on polymérisé à 55°C pendant 1 heure après avoir remplacé l'air par de l'azote. Au surplus, on ajoute goutte à goutte séparément sur 4 heures 90 parties du mélange (1), 120 parties du mélange (2) et 16 parties de la solution à 2,5% en poids de persulfate de potassium que l'on laisse vieillir pendant 3 heures pour obtenir l'émulsion acrylique C. Le film obtenu à partir de cette émulsion C a un WVP de 495 g/m²/24h et une fixité vis à vis du sol de 52%.

En utilisant 5,0 kg de l'émulsion C, on observe les effets herbicides et le degré de phytotoxicité vis à vis du radis et du blé par le même procédé qu'à l'exemple 1.

Les résultats sont réunis au tableau 7.

TABLEAU 7

Herbicide	Quantité d'herbicide	Emulsion acrylique C	Effet de l'herbicide		Phytotoxicité	
			Digitari adsendens	Amaranthus retroflexus	Blé	Radic
Atrazine	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	4	4	2	3
Bromacil	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	5	5	2	5
Diphénamid	0,1	ajoutée	4	4	0	0
"	"	_____	3	3	2	0
DPA	0,3	ajoutée	4	0	0	0
"	"	_____	2,5	0	2,5	0
Picloram	0,05	ajoutée	4	5	0	0
"	"	_____	2	5	0	2
C-IPC	0,1	ajoutée	4,5	4	0	0
"	"	_____	3	2	0	0
EPTC	0,2	ajoutée	5	4	1	0
"	"	_____	4	2,5	5	0
Tnfluralin	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	3,5	4	2,5	0
Emulsion acrylique (C) seulement			0	0	0	0

EXEMPLE 4

On introduit dans le récipient de réaction 47 parties de téréphthalate de diméthyle, 53 parties de polyéthylène glycol (PM 200), 0,2 parties de benzoate ferreux et 0,1 partie de phosphite de sodium.

- 5 Le récipient est équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un barboteur d'azote et d'un évaporateur sous vide. On fait réagir le mélange à 180°C pendant 3 h, puis à 270°C sous 1 mm de Hg pendant 16 h. Du méthanol condensé s'échappe au cours de la réaction. On dissout 100 parties de la résine de polyester obtenu dans 60 parties de diméthylformamide, puis on ajoute 10 parties 10 du produit d'addition de l'éthylène oxyde avec l'huile de ricin hydrogénée et 5 parties d'alkylbenzènesulfonate de sodium. Le mélange ci-dessus est émulsifié dans 205 parties d'eau ce qui donne une émulsion de polyester D. Le film obtenu avec cette émulsion D présente un WWP de 674g/m²/ 24h et une fixité vis-à-vis du sol 15 de 70%.
- 15 En utilisant 6,7kg de l'émulsion D, on observe les effets herbicides et le degré de phytotoxicité vis à vis du radis et du blé par le même procédé qu'à l'exemple 1. Les résultats sont réunis au tableau 8.

(VOIR PAGE SUIVANTE)

19

23588311.

TABLEAU 8

Herbicide	Quantité d'herbicide (kg)	Emulsion de polyester (D)	Effet de l'herbicide		Phytotoxicité	
			Digitaria adscendens	Amaranthus retroflexus	Blé	Radis
Atrazine	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	4	4	2	3
Bromacil	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	5	5	2	3
Diphénamicid	0,1	ajoutée	4,5	4	0	0
"	"	_____	3	3	2	0
DPA	0,3	ajoutée	4	0	0	0
"	"	_____	2,5	0	2,5	9
Picloram	0,05	ajoutée	4,5	5	0	0
"	"	_____	2	5	0	2
C-IPC	0,1	ajoutée	5	4,5	0	0
"	"	_____	3	2	0	0
EPTC	0,2	ajoutée	5	4,5	1	0
"	"	_____	4	2,5	5	0
Triflura- lin	0,05	ajoutée	5	5	0	0
"	"	_____	3,5	4	2,5	0
Emulsion de polyester (D) seulement			0	0	0	0

20

2358831

EXEMPLE 5

On pétrit pendant environ 15 mn 100 parties de l'émulsion d'uréthane (A) de l'exemple 1, 30 parties de Bromacil et 230 parties de bentonite. Le mélange massif obtenu est mis en pilules et on le sèche pour obtenir de petites pilules de 1-2 mm de long et 0,8mm de diamètre contenant 10% en poids de Bromacil.

EXEMPLE 6

On prépare 5 parcelles expérimentales dans la ferme d'essai. Dans les parcelles 1 à 4 (exemples 1 à 4), on pulvérise les échantillons préparés conformément au tableau suivant à raison de 200 ml /m².

TABLEAU 9

Parcelles expérimentales	Echantillon pulvérisé		
	Herbicide	Résines	Eau
Ex-1	Hybar-X 0,8g	Emulsion d'uréthane (A) 10 Kg	200 l
Ex-2	Hybar-X 0,8g	Emulsion d'uréthane (B) 10 Kg	200 l
Ex-3	Hybar-X 0,8g	Emulsion acrylique (C) 10 Kg	200 l
Ex-4	Hybar-X 0,8 g	Emulsion de polyester(D) 13kg	200 l

NOTA : le produit désigné par Hybar-X est un herbicide contenant 80% d'Uracil comme ingrédient actif.

A la parcelle expérimentale 5(exemple 5), les pilules de Bromacil préparées à l'exemple 5 sont appliquées à raison de 6,4g par m².
 25 On détermine ensuite périodiquement le poids à sec des graines par m² dans les 5 parcelles. Les résultats sont réunis au tableau 10 ci-après en même temps que les résultats obtenus à titre comparatif dans des parcelles de contrôle 1-6 (CK1-6). La parcell CK-1

est non traitée, la parcelle Ck-2 est traitée par $0,8\text{g}/\text{m}^2$ d'une solution de Hybar-X dans 200 ml d'eau. La parcelle Ck-3 est traitée par la pulvérisation de 0,8 g de Hybar-X , l'émulsion polyacrylique classique de 8g (concentration 50% en poids) et 200 ml d'eau par m^2 , la parcelle Ck-4 est traitée par la pulvérisation d'un

- 5 mélange de Hybar-X (0,8g) d'une émulsion de copolymère polyacétate de vinyle-éthylène (concentration 50% en poids) 8g et 200 ml d'eau par m^2 , la parcelle Ck-5 est traitée par le mélange pulvérisé de 0,8g de Hybar-X, le produit de réaction de 80 parties de poly-(oxyéthylène/oxypropylène) glycol (PM 4000, EO/PO=80/20) et 20 parties 10 de tolylènediisocyanate, au total 8g et 160 ml d'eau par m^2 et enfin la parcelle Ck-6 est traitée par le mélange pulvérisé de 0,8 g de Hybar-X, 16 g d'un polyacrylate soluble dans l'eau (acrylamide/acide acrylique=80/20 ; concentration :25% en poids), et 200 ml d'eau par m^2 .

- 15 Les herbes utilisées dans cet essai sont dans le rapport pondéral de : graines de graminées/graines composées/graines à larges feuilles/ autres : 25/40/20/15. L'essai commence au milieu de février.

(VOIR PAGE SUIVANTE)

2358831

TABLEAU 10

Parcelles	Permeabilité de 1g résine (g/m ² /24h)	Rixité vis à vis du sol(%)	Poids à sec avant pulvérifi- cation(g/m ²)	Poids séché 3 mois après pulvérisation (g/m ²)	Poids séché 6 mois après pulvérisation (g/m ²)	Poids séché 10 mois après pulvérisation (g/m ²)
Ex-1	807	78	73	0	116	107
Ex-2	1.052	84	62	0	98	92
Ex-3	495	52	57	28	212	245
Ex-4	674	70	66	14	147	163
Ex-5	807	78	45	47	155	171
Ck-1	—	—	50	508	2.025	2.172
Ck-2	—	—	47	86	1.088	1.269
Ck-3	125	21	59	205	1.182	1.317
Ck-4	369	46	64	107	856	878
Ck-5	1.807	96	77	53	818	844
Ck-6	au moins 3000	34	56	95	1.103	1.347

Nota : Le poids séché (g/m²) désigne le poids des graines dans un m² des parcelles après séchage à 80°C pendant 24h.

23

2358831

Les résultats du tableau 10 montrent que les compositions selon l'invention donnent d'excellents résultats du point de vue de la durée prolongée d'efficacité par rapport aux parcelles d'essai 1-6.

La figure 1 illustre les résultats précédents sous forme graphique, les abscisses donnant les WVP des résines utilisées, et les ordonnées donnant le rapport du poids séché des graines après 10 mois par rapport au poids séché des graines avant pulvérisation.

EXEMPLE 7

10

On observe l'effet continu de l'émulsion A obtenue à l'exemple 1 en utilisant le mélange de 10 ml d'une émulsion de DDVP (diméthyl-2,2-dichlorovinyl-phosphate, insecticide), 200g de l'émulsion A et 10 l d'eau. Avec ce mélange, on traite des plans de tomate et on observe l'apparition des parasites 30 jours après la pulvérisation. Les résultats sont reportés au tableau 11. Au surplus, un exemple comparatif 1 donne les résultats d'une parcelle non traitée, un exemple comparatif 2 donne les résultats d'une parcelle traitée avec une application unique d'un mélange d'une émulsion de DDVP (10ml avec 10 l d'eau), un exemple comparatif 3 donne le résultat d'une parcelle traitée par trois applications d'un mélange de 10ml d'émuision de DDVP et 10 l d'eau à 7jours d'intervalle et un exemple comparatif 4 donne le résultat d'une parcelle traitée par le mélange pulvérisé de l'émulsion de copolymère de polyvinyl-acétate-éthylène (mentionnée à l'exemple 6) (160g), 10 ml d'émuision de DDVP et 10 l d'eau.

TABLEAU 11

25

PULVERISATION	FREQUENCE (%)
EXEMPLE 7	8,2
EXEMPLE COMPARATIF 1	100
EXEMPLE COMPARATIF 2	73,5
EXEMPLE COMPARATIF 3	7,8
EXEMPLE COMPARATIF 4	84,0

Nota : la fréquence est déterminée sur la base de 100% attribuée à la parcelle non traitée.

24

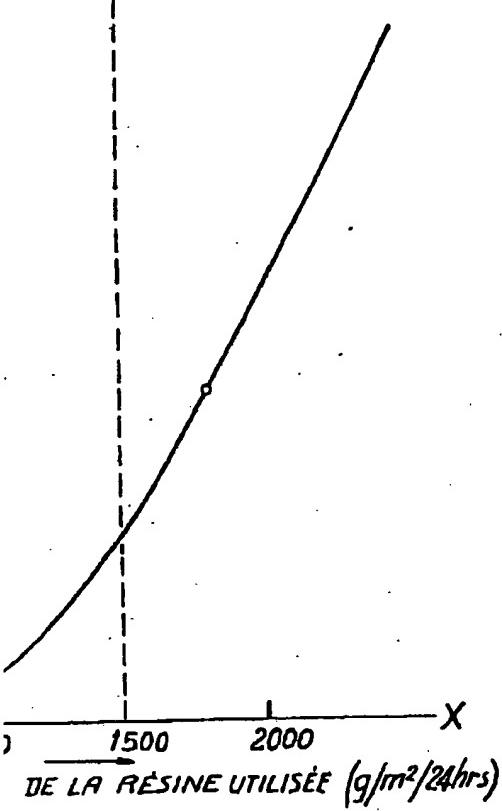
23588311

REVENDICATIONS

1. Composition chimique pour l'agriculture caractérisée en ce qu'elle contient (A) un produit chimique pour l'agriculture et (B) un polymère filmogène ayant une fixité vis-à-vis du sol d'au moins 40% et une perméabilité vis-à-vis de la vapeur d'eau de 400-1500 g/m²/24h.
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère (B) contient au moins un groupe hydrophile choisi parmi les groupes polyoxyéthylène, carboxyle, acide carboxylique, amide, acide sulfonique, sel d'acide sulfonique, hydroxyle, et sel d'ammonium quaternaire.
10
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polymère est sous forme d'une émulsion de polymère.
15
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polymère portant le groupe hydrophile est un copolymère d'un monomère non saturé portant au moins un groupe hydrophile choisi entre le polyoxyéthylène, le carboxyle, le sel d'acide carboxylique, l'amide, l'acide sulfonique, le sel d'acide sulfonique, l'hydroxyle et un sel d'ammonium quaternaire avec un comonomère non saturé insoluble dans l'eau.
20
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polymère portant le groupe polyoxyéthylène dans sa molécule est une résine de polyuréthane ou une résine de polyester.
25
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyuréthane est un produit de réaction d'un polyol comportant une portion polyoxyéthylène dans sa molécule et d'un polyisocyanate.
30
7. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyester est un produit de réaction d'un polyol comportant une portion polyoxyéthylène dans sa molécule et d'un acide polycarboxylique ou d'un ester de ce dernier.
35
8. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le comonomère non saturé insoluble dans l'eau est un acrylate d'alkyle, un méthacrylate d'alkyle, de l'acrylonitrile, du styrène, du chlorure de vinylidène, l'acétate de vinyle, un alkène ou du butadiène.
40
9. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le monomère non saturé portant un groupe carboxyle ou un sel d'acide carboxylique est un composé acrylique, méthacrylique
45

UE

23588311



- crotonique, maléique, leurs sels de métal al...
 10. Composition selon la r... le monomère non saturé mide ou la N-méthylol ...
 5 11. Composition selon la r... le monomère non saturé ou un sel d'acide sulf... un méthacrylate de sul...
 10 12. Composition selon la r... le monomère non saturé méthacrylate d'hydroxy...
 15 13. Composition selon la r... le monomère non saturé est un halogénure de N...
 20 14. Composition selon la r... le produit chimique po... un fongicide, un insect... un régulateur de crois... attractif.
 25 15. Composition selon la r... que l'herbicide est du acétamide, amide, acide phénoxy, carbamate, ti... ou phénol.
 30 16. Composition selon la r... le rapport pondéral ... 200
 35 17. Procédé pour conférer ture une efficacité et une phytotoxicité qu'il consiste à appl... chimique pour l'agric... filmogène ayant une f... et une perméabilité v... 1500 g/m²/24h